

msa  
PCT/JP 99/01477

14.04.99

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 30 APR 1999	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて J いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年 9月24日

09/647489

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第285892号

出 願 人  
Applicant(s):

旭化成工業株式会社  
斉藤 秀俊

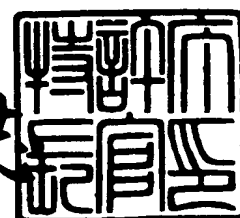
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 4月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3022692

【書類名】 特許願

【整理番号】 10P1082

【提出日】 平成10年 9月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 16/40

【発明の名称】 突起物を有する金属酸化物構造体

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県長岡市深沢町 1 7 6 9 - 1

【氏名】 斉藤 秀俊

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

【氏名】 植田 致知

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

【氏名】 中沢 桂一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

【氏名】 木下 秀雄

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代表者】 山本 一元

【特許出願人】

【識別番号】 598103369

【氏名又は名称】 斉藤 秀俊

【代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第134300号

【出願日】 平成10年 4月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【書類名】 明細書

【発明の名称】 突起物を有する金属酸化物構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 断面の円換算径が  $0.01 \sim 10000 \mu\text{m}$  であり、かつ断面の円換算径に対する長さの比が 1 以上である金属酸化物の突起物を有する金属酸化物構造体。

【請求項 2】 突起物が金属酸化物面上の  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  の面積当たり  $0.01 \sim 10000$  個の密度で存在する請求項 1 記載の金属酸化物構造体。

【請求項 3】 突起物の中心軸が相互に平行である請求項 1 又は 2 記載の構造体。

【請求項 4】 金属酸化物が金属酸化物単結晶であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

【請求項 5】 突起物を構成する金属酸化物結晶が相互に平行に、かつ結晶軸が同一方向に成長していることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

【請求項 6】 突起物の断面の円換算径に対する長さの比の加重平均が 5 未満である請求項 1～5 のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

【請求項 7】 突起物の断面の円換算径に対する長さの比の加重平均が 5 以上である請求項 1～5 のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

【請求項 8】 突起物の長さの加重平均が  $1 \mu\text{m}$  以上である請求項 1～7 のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

【請求項 9】 有機物質、無機物質、金属で突起物の間を固定した請求項 1～8 のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、突起物を有する金属酸化物構造体に関するものである。

【0002】

【従来技術】

金属酸化物は、セラミックコンデンサー、アクチュエーター、光波長変換素子、レーザー発振素子、冷陰極素子等の電子材料や光材料、抗菌、防汚効果等を目的とする表面改質剤、気相や液相やその両方の相における触媒やその担体等に使  
用されている。これらの材料に使用するためには、容積当たりの表面積が大きい  
ことが望まれる。容積当たりの表面積を大きくするためには、例えば積層する技  
術が従来より行われてきた。しかし、この方法では容積当たりの表面積を大きく  
することには限界があった。

【0003】

また、表面積を大きくする方法として多数の針状結晶を形成する方法もある。  
従来より、有機金属熱分解法（以下「MOCVD法」と記述する）を用いてⅡⅡ  
Ⅱ-Ⅴ族化合物半導体、ⅡⅤ-ⅤⅡ族化合物半導体、元素半導体のいずれかの少  
なくとも一種からなる針状結晶をMOCVD法を用いて形成する方法が行われて  
いる。しかし、この方法では得られる針状結晶はⅡⅡⅡ-Ⅴ族化合物半導体、Ⅱ  
Ⅴ-ⅤⅡ族化合物半導体、元素半導体のいずれか少なくとも一種からなり、金属  
酸化物の形成に関しては公知の文献には何らの教示も示唆もない。

【0004】

さらに、常圧下、MOCVD法を用いて金属酸化物を形成する方法として、例  
えば、ジャーナル・オブ・ザ・セラミック・ソサイエティー・オブ・ジャパン、  
105（1997年）第551～554頁（Journal of the C  
eramic Society of Japan, 105（1997）p55  
1～554）に記載されている方法がある。しかし、該論文中に記載の方法では  
酸化チタン薄膜が形成されるのみであり、大きな表面積とする方法は開示されて  
いない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ある特定の形状を有する突起物が存在することにより、表面積が大  
きい等の特異な構造を持った金属酸化物に関する。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、容積当たりの表面積が大きい突起物を多く有する構造体について鋭意検討を行った結果、狭い面積に数多くの突起物を有する金属酸化物を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

# 【0007】

すなわち本発明は、

- (1) 断面の円換算径が $0.01 \sim 10000 \mu\text{m}$ であり、かつ断面の円換算径に対する長さの比が1以上である金属酸化物の突起物を有する金属酸化物構造体、
  - (2) 突起物が金属酸化物面上の $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の面積当たり $0.01 \sim 10000$ 個の密度で存在する(1)記載の金属酸化物構造体、
  - (3) 突起物の中心軸が相互に平行である(1)又は(2)記載の構造体、
  - (4) 金属酸化物が金属酸化物単結晶であることを特徴とする(1)～(3)記載の金属酸化物構造体、
  - (5) 突起物を構成する金属酸化物結晶が相互に平行で、かつ結晶軸が同一方向に成長していることを特徴とする(1)～(4)記載の金属酸化物構造体、
  - (6) 突起物の断面の円換算径に対する長さの比の加重平均が5未満である(1)～(5)記載の金属酸化物構造体、
  - (7) 突起物の断面の円換算径に対する長さの比の加重平均が5以上である(1)～(5)記載の金属酸化物構造体、
  - (8) 突起物の長さの加重平均が $1 \mu\text{m}$ 以上である(1)～(7)記載の金属酸化物構造体、
  - (9) 有機物質、無機物質、金属で突起物の間を固定した(1)～(8)記載の金属酸化物構造体、
- に関するものである。

# 【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における突起物とは、山形の隆起した部分や、塊状、または棒状の構造を持った物のことを言う。

突起物の大きさは、断面の円換算径が $0.01 \sim 10000 \mu\text{m}$ であることが

好ましい。さらに好ましくは $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。円換算径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合には成長した突起物を得ることが困難であり、 $10000 \mu\text{m}$ を越えた場合、突起物による表面積増加の効果が乏しく好ましくない。

また、突起物の形状としては、断面の円換算径に対する長さの比、すなわちアスペクト比は1以上である。アスペクト比が小さすぎると突起物による表面積増加の効果が現れず、アスペクト比は高ければ高いほど突起物の効果が現れる。

#### 【0009】

ここで言う断面とは、突起物の長さの $1/2$ の位置における断面のことを示す。

また、ここで言う突起物の長さとは、突起物が面上から実質的に突起している位置から突起物の頂点までの長さのことを示す。長さは使用する用途によって異なり、限定されないが、通常、実用面から $0.1 \sim 10000 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ である。突起物の長さが $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合、突起物による表面積増加の効果が乏しく、 $10000 \mu\text{m}$ を越えた場合、構造体の強度保持が困難となる。

また、ここで言う円換算径とは、例えば画像解析を始めとする従来公知の方法で断面積を計算し、得られた面積を円周率 $\pi$ で除したものの平方根の2倍の値で表される。

#### 【0010】

本発明の金属酸化物が複数の突起物を有する場合、その各々の突起物が同一の形状とならない場合がある。即ち、アスペクト比や長さの異なる突起物の集合体となる場合がある。この場合の本発明のアスペクト比や長さは平均値で示す。アスペクト比の平均値は、構造体中心部の $200 \mu\text{m}$ の断面における突起物のアスペクト比の加重平均値で示す。また、長さの平均値は、金属酸化物面上の $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の範囲における突起物の長さの加重平均値で示す。複数の突起物を有する構造体は、大きく分けて2つに分類できる。即ち、イメージとして例えば生け花を固定する剣山の様な棒状類似構造の形状、及びイメージとして例えばアルプスの様な連山類似構造の形状である。前者の突起物の場合のアスペクト比の

平均値は、一般に5以上であり、後者の突起物の場合のアスペクト比の平均値は、一般に5未満であるが、これらは用途によって使い分けることができる。長さの加重平均値は、両者共1  $\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

### 【0011】

突起物の形状としては特に限定されないが、棒状類似構造の形状を持つ構造体の場合、具体的には、根元部分から先端部分まで径が変わらないもの、根元部分からある距離まで径が変わらないもの、突起物の根元部分の径が小さく、先端部に行くにつれ一度径が大きくなった後、再度径が少しずつ減少していくもの、突起物の根元部分から先端部に行くにつれ径が少しずつ減少していくもの、先端近くのある距離から角錐または角錐台や円錐または円錐台や半球のような形状を取っているもの等、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好ましくは角柱状、あるいは突起物の根元部分の径が小さく一旦径が大きくなった後角柱状の形状を取るものである。角柱状の場合、具体的な形状は結晶構造により異なるが、例えば、金属酸化物が酸化亜鉛の場合は六角柱、酸化アルミニウムの場合は四角柱あるいは六角柱、酸化チタンの場合は四角柱となることが多い。また、それ以外の多角形を断面の形状に持つ角柱であっても差し支えない。これらの中でも特に好ましくは一本の角柱の中で、向かい合った面同士が相互に平行な部分を持つものである。またこの場合、相互に平行な面を有していれば、突起物がそれ以外の形状を取っていても差し支えない。

### 【0012】

突起物先端の大きさは、先端の形状とも関わってくるために、特に限定されないが、先端の形状が面である場合は、先端の形状は、例えば円錐台や、角錐台となる。この場合は、先端の円換算径／断面の円換算径の比が1未満であることが好ましい。より好ましくは0.5以下、さらに好ましくは0.3以下である。先端の形状が線である場合は、先端の形状は、例えば山の稜線のように、2つ以上の平面が一つの辺でつながった形状をとる。この場合は、先端の長さ／断面の円換算径の比が1未満であることが好ましい。より好ましくは0.5以下、さらに好ましくは0.3以下である。先端の形状が点である場合は、先端の形状は、例えば円錐や、円錐台となる。この場合は、先端の長さ／断面の円換算径の比は0

となるのでさらに好ましい範囲に入る。

【0013】

突起物はその中心軸が相互に平行であることが好ましい。また、複数の突起物が相互に平行である面を持つものでも好ましい。さらに、一本の角柱の中で向かい合った面同志が相互に平行な部分を持つ突起物同志が、相互に平行な面を持つものも好ましい例である。

突起物が面上に存在する割合としては、 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の面積当たり0.01~10000個であることが好ましく、より好ましくは0.01~1000個、さらに好ましくは1~500個である。この値が0.01個未満である場合は、突起物による表面積増加の効果が乏しく、10000個を越える場合は、成長した突起物を得ることが困難であり、好ましくない。

本発明における構造体は、金属酸化物からなる。本発明における金属酸化物とは、金属種が、周期律表において水素を除く1族、2族、ホウ素を除く13族、炭素を除く14族、窒素とリンと砒素を除く15族、Po及び3、4、5、6、7、8、9、10、11、12族に属する各元素であるものの酸化物である。

【0014】

金属種としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Po、Sc、Y、La、Th、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg等であり、これらのなかでも、好ましくはLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Sc、Y、La、Ce、Th、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hgであり、さらに好ましくは、Li、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、In、Si、Sn、Pb、Th、Y、Ce、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag

、Zn、Cdである。

【0015】

これらの金属は単独でも使用できるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。例えば、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、チタン酸バリウム、 $SrTiO_3$ 、 $LiNiO_3$ 、PZT、YBCO、YSZ、YAG、ITO ( $In_2O_3 / SnO_2$ ) 等が挙げられる。また、アルカリ金属と他の金属を組み合わせて使用することもできる。例えば、Ta、Nbとアルカリ金属等を組み合わせて $KTaO_3$  や、 $NbLiO_3$  のような複合酸化物を形成させて、金属酸化物とすることができる。

【0016】

金属酸化物は、基本的には結晶質、非晶質を問わないが、結晶質であることがより好ましい。結晶質は一種以上の単結晶であっても、多結晶であっても、非晶部と結晶部を同時に有する一種以上の半結晶性物質であっても、またこれらの混合物であってもよい。特に好ましくは、単結晶である。

また、二種類以上の金属酸化物を用いる場合、金属酸化物は混合されて一層になっていても、組成の異なる金属酸化物の層が積層されていてもよい。

本発明における金属酸化物構造体は、一般に突起物である金属酸化物と、突起物が存在している突起物を除いた金属酸化物部分とからなる。

突起物と突起物を除いた金属酸化物の部分の金属酸化物種は同じであっても異なってもよい。好ましくは同じ種類である。

【0017】

突起物を除いた金属酸化物の形状は、実質的に平面及び／または曲面を有していればいずれでもよいが、板状がより好ましい。また、板状の場合、突起を有する面の面積が他の面と比較して最大である面であることが好ましい。突起を有する面の大きさは特に問わないが、板状である場合、その厚さは、 $0.001\mu m \sim 100mm$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.002\mu m \sim 50mm$ 、最も好ましくは $0.005\mu m \sim 10mm$ である。本発明の構造体は、金属酸化物を基板としてその上に金属酸化物の突起物が存在したもの、あるいは金属酸化物以外の材料を基板としたものも含む。

## 【0018】

例えば、次に例示する製造方法によれば、通常基板上にまず金属酸化物薄膜が形成されその上に突起物が成長してゆく。基板が金属酸化物以外の場合も金属酸化物薄膜の上に突起物が存在することになり、この金属酸化物薄膜上に金属酸化物の突起物が存在する構造体も本発明の金属酸化物構造体に含まれる。突起物を除いた金属酸化物と基板を合わせた形状が板状である場合、その厚さは、実用面から0.01mm~100mmであることが好ましく、さらに好ましくは0.02mm~50mm、最も好ましくは0.05mm~10mmである。

## 【0019】

次に、本発明における金属酸化物を形成する好ましい方法について記す。

本発明における金属酸化物は、例えば、金属酸化物の原料である金属化合物を気体及び／または微粒子とし、酸素、水、アンモニア等と反応させることにより製造することができる。

その際、金属化合物としては、目的とする構造体の金属酸化物中の金属を有し、酸素、水、アンモニア等と反応して酸化物を形成するものであれば特に限定されない。

## 【0020】

このような金属化合物として、例えば、金属または金属類似元素の原子に、アルコールの水酸基の水素が金属で置換されたアルコキシド類、金属または金属類似元素の原子にアセチルアセトン、エチレンジアミン、ピピペリジン、ピピラジン、シクロヘキサンジアミン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンビス（グアニド）、エチレンビス（サリチルアミン）、テトラエチレングリコール、アミノエタノール、グリシン、トリグリシン、ナフチリジン、フェナントロリン、ペンタンジアミン、ピリジン、サリチルアルデヒド、サリチリデンアミン、ポルフィリン、チオ尿素などから選ばれる配位子を1種あるいは2種以上有する各種の錯体、配位子としてカルボニル基を有するFe、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、V、W、Ruなどの各種金属カルボニル、さらに、カルボニル基、アルキル基、アルケニル基、フェニルあるいはアルキルフェニル基、オレフィン基、アリール基、シクロブタジエン基をはじめとする共役

ジエン基、シクロペンタジエニル基をはじめとするジエニル基、トリエン基、アレーン基、シクロヘプタトリエニル基をはじめとするトリエニル基などから選ばれる配位子を1種あるいは2種以上有する各種の金属化合物、ハロゲン化金属化合物を使用できる。また、金属錯体も使用することができる。この中でも、アセチルアセトン等の錯体、アルコキシド類がより好ましく用いられる。

#### 【0021】

本発明における錯体としては、金属に $\beta$ -ジケトン類、ケトエステル類、ヒドロキシカルボン酸類またはその塩類、各種のシッフ塩基類、ケトアルコール類、多価アミン類、アルカノールアミン類、エノール性活性水素化合物類、ジカルボン酸類、グリコール類、フェロセン類などの配位子が1種あるいは2種以上結合した化合物が挙げられる。

#### 【0022】

本発明に用いられる錯体の配位子となる化合物の具体例としては、例えば、アセチルアセトン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、エチレンテトラミン、ピペリジン、シクロヘキサレンジアミン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンビス（グアニド）、エチレンビス（サリチルアミン）、テトラエチレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、酒石酸、グリシン、トリグリシン、ナフチリジン、フェナントロリン、ペンタンジアミン、サリチルアルデヒド、カテコール、ポルフィリン、チオ尿素、8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキナリジン、 $\beta$ -アミノエチルメルカプタン、ビスアセチルアセトンエチレンジイミン、エリオクロムブラックT、オキシシン、キナルジン酸サリチルアルドキシム、ピコリン酸、グリシン、

#### 【0023】

ジメチルグリオキシマト、ジメチルグリオキシム、 $\alpha$ -ベンゾインオキシム、N, N'-ビス（1-メチル-3-オキソブチリデン）エチレンジアミン、3-（（2-アミノエチル）アミノ）-1-プロパノール、3-（アミノエチルイミノ）-2-ブタンオキシム、アラニン、N, N'-ビス（2-アミノベンジリデン）エチレンジアミン、 $\alpha$ -アミノ- $\alpha$ -メチルマロン酸、2-（（3-アミノプロピル）アミノ）エタノール、アスパラギン酸、1-フェニル-1, 3, 5-ヘ

キサントリオン、5, 5' - (1, 2-エタンジイルジニトリロ) ビス (1-フェニル-1, 3-ヘキサンジオン)、1, 3-ビス {ビス [2- (1-エチルベンズイミダゾリル) メチル] アミノ} -2-プロパノール、1, 2-ビス (ピリジン- $\alpha$ -アルジミノ) エタン、1, 3-ビス {ビス (2-ピリジルエチル) アミノメチル} ベンゼン、1, 3-ビス {ビス (2-ピリジルエチル) アミノメチル} フェノール、2, 2' -ビピペリジン、

【0024】

2, 6-ビス {ビス (2-ピリジルメチル) アミノメチル} -4-メチルフェノール、2, 2' -ビピリジン、2, 2' -ビピラジン、ヒドロトリス (1-ピラゾリル) ホウ酸イオン、カテコール、1, 2-シクロヘキサンジアミン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロドデカン、3, 4:9, 10-ジベンゾ-1, 5, 8, 12-テトラアザシクロテトラデカン-1, 11-ジエン、2, 6-ジアセチルピリジンジオキシム、ジベンジルスルフィド、N- {2- (ジエチルアミノ) エチル} -3-アミノ-1-プロパノール、o-フェニレンビス (ジメチルホスフィン)、2- {2- (ジメチルアミノ) エチルチオ} エタノール、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジン、N, N'-ジメチル-1, 2-シクロヘキサンジアミン、ジメチルグリオキシム、1, 2-ビス (ジメチルホスフィノ) エタン、1, 3-ビス (ジアセチルモノオキシムイミノ) プロパン、

【0025】

3, 3'-トリメチレンジニトロビス (2-ブタンオキシム) 1, 5-ジアミノ-3-ペンタノールジピバロイルメタン、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン、ジエチルジチオカルバミン酸イオン、N, N'-ビス {2- (N, N'-ジエチルアミノエチル) アミノエチル} オキサミド、エチレンジアミンテトラ酢酸、7-ヒドロキシ-4-メチル-5-アザヘプト-4-エン-2-オン、2-アミノエタノール、N, N'-エチレンビス (3-カルボキシサリチリデンアミン)、1, 3-ビス (3-ホルミル-5-メチルサリチリデンアミノ) プロパン、3-グリシルアミノ-1-プロパノール、グリシルグリシン、N'- (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミントリ酢酸、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ヒスチジン、

【0026】

5, 26:13, 18-ジイミノ-7, 11:20, 24-ジニトロジベンゾ [c, n] -1, 6, 12, 17-テトラアザシクロドコシン、2, 6-ビス {N - (2-ヒドロキシフェニル) イミノメチル} -4-メチルフェノール、5, 5, 7, 12, 12, 14-ヘキサメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン-N, N"-ジ酢酸、1, 2-ジメチルイミダゾール、3, 3'-エチレンビス (イミノメチリデン) -ジ-2, 4-ペンタンジオン、N, N'-ビス (5-アミノ-3-ヒドロキシペンチル) マロンアミド、メチオニン、2-ヒドロキシ-6-メチルピリジン、メチルイミノジ酢酸、1, 1-ジシアノエチレン-2, 2-ジチオール、1, 8-ナフチリジン、3-(2-ヒドロキシエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルボルフィリン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタメチルボルフィリン、シュウ酸、オキサミド、2-ピリジルアルドキシム、

【0027】

3-{2-(2-ピリジル) エチルアミノ}-1-プロパノール、3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、2-ピコリルアミン、3-(2-ピリジルメチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、二亜リン酸二水素イオン、3-n-プロピルイミノ-2-ブタノンオキシム、プロリン、2, 4-ペンタンジアミン、ピリジン、N, N'-ジピリドキシリデンエチレンジアミン、N-ピリドキシリデングリシン、ピリジン-2-チオール、1, 5-ビス (サリチリデンアミノ)-3-ペンタノール、サリチルアルデヒド、N-サリチリデンメチルアミン、サリチル酸、N-(サリチリデン)-N'-(1-メチル-3-オキソブチリデン) エチレンジアミン、サリチリデンアミン、N, N'-ジサリチリデン-2, 2'-ビフェニリレンジアミン、N, N'-ジサリチリデン-2-メチル-2-(2-ベンジルチオエチル) エチレンジアミン、N, N'-ジサリチリデン-4-アザ-1, 7-ヘプタンジアミン、

【0028】

N, N'-ジサリチリデンエチレンジアミン、N-サリチリデングリシン、サリチルアルドキシム、N, N'-ジサリチリデン-o-フェニレンジアミン、N,

N'-ジサリチリデントリメチレンジアミン、3-サリチリデンアミノ-1-プロパノール、テトラベンゾ[b, f, j, n]-1, 5, 9, 13-テトラアザシクロヘキサデシン、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、5, 14-ジヒドロジベンゾ[b, i]-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデシン、トリス(2-ベンズイミダゾリルメチル)アミン、6, 7, 8, 9, 16, 17, 18, 19-オクタヒドロジシクロヘプタ[b, j]-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデセン、4, 6, 6-トリメチル-3, 7-ジアザノン-3-エン-1, 9-ジオール、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリルメチル)アミン、2, 2' : 6', 2''-テルピリジン、5, 7, 7, 12, 14, 14-ヘキサメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、

# 【0029】

テトラヒドロフラン、トリス(2-ピリジルメチル)アミン、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)オキサミド、N, N, N', N'-テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン、all-cis-5, 10, 15, 20-テトラキス{2-(2, 2'-ジメチルプロピオンアミド)フェニル}ポルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン、1, 4, 7-トリス(2-ピリジルメチル)-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、ヒドロトリス(1-ピラゾリル)ボレイト、3, 3' 4-トリメチルジピロメテン、トリメチレンジアミンテトラ酢酸、3, 3' 5, 5'-テトラメチルジピロメテン、5, 10, 15, 20-テトラキス(p-トリポルフィリン)などが挙げられる。

# 【0030】

金属酸化物を形成する際に、特定の基板を用いて金属酸化物を形成することがより好ましい。金属酸化物を形成する方法として、金属化合物の気体及び／または微粒子を基板表面で金属酸化物に反応させる方法、気体及び／または微粒子となった金属酸化物を析出及び／または積層する方法等いずれの方法でもよい。また、この両方の方法を併用することもできる。

# 【0031】

ここで言う特定の基板とは、例えば、酸化アルミニウムのような金属酸化物単

結晶板、半導体単結晶、通常のセラミック、シリコンを含む金属、ガラス、プラスチック等のことを言う。ガラス、プラスチックを使用する際は、表面が配向処理されていることが好ましい。これらの中で好ましく用いられるのはシリコンを含む金属、金属酸化物、及び  $\text{ZnTe}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}$  等の半導体単結晶である。基板として好ましく用いられる単結晶種を選ぶ一つの要因として、形成される金属酸化物結晶種の格子定数と基板として用いられる単結晶種の格子定数が近いことが挙げられる。格子定数は広角X線回折法等従来公知の方法で測定できる。

### 【0032】

この値は形成される金属酸化物結晶種が基板に接する面の格子定数／基板として用いられる単結晶種が形成される金属酸化物結晶と接する面の格子定数で表される比が  $0.8 \sim 1.2$  であることが好ましく、 $0.9 \sim 1.1$  であることがさらに好ましく、 $0.95 \sim 1.05$  であることが特に好ましい。特に好ましく用いられるのは、具体的にはシリコン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、 $\text{SrTiO}_3$  等の金属酸化物単結晶である。この場合の結晶は一種以上の単結晶であっても、多結晶であっても、非晶部と結晶部を同時に有する一種以上の半結晶性物質であっても、また、これらの混合物であってもよい。

### 【0033】

最も好ましくは単結晶である。この場合、基板表面は単結晶の特定の面になっていることが好ましい。具体的には、例えば酸化チタンを形成する金属酸化物として選んだ場合には、酸化マグネシウム基板では  $(100)$  面、酸化亜鉛を形成する金属酸化物として選んだ場合には、シリコン基板では  $(111)$  面、酸化アルミニウム基板では  $(0001)$  面、 $\text{SrTiO}_3$  基板では  $(001)$  面であることがより好ましい。また、基板は構造体中に含まれていても含まれていなくてもよい。

### 【0034】

実際に金属酸化物を形成する手順を示す。

まず、金属化合物を気体及び／又は微粒子にする。突起物を有する金属酸化物を得るためには、この際の温度条件を制御することが重要である。この際の温度

は用いる金属化合物により異なる。好ましくは金属化合物が気化する温度、あるいはそれ以上に加熱される温度であり、特に好ましくは30～600℃であり、最も好ましくは50～300℃である。

## 【0035】

こうして気体及び／又は微粒子となった金属化合物によりそのまま金属酸化物を形成しても、他の気体を媒体として吹き付けられて金属酸化物を形成してもどちらでもよい。好ましくは他の気体を媒体として吹き付けられて金属酸化物を形成する方法である。この場合、気体の流量は、金属化合物を気体及び／又は微粒子とする温度や金属酸化物を形成する場の雰囲気とも関連する。この気体の流量は、特に、通常の室温、常圧雰囲気下では流量を金属化合物加熱槽の体積で除した値で示される空間体積値が20／分以下が好ましい。さらに好ましくは5／分以下である。

## 【0036】

気体及び／又は微粒子となった金属化合物の量は過飽和度によっても制御される。本発明中の過飽和度は $[(\text{実際の蒸気圧}) - (\text{平衡蒸気圧}) / \text{平衡蒸気圧}] \times 100 (\%)$ で規定される。本発明中の金属酸化物を得るためには、過飽和度は1％以上であることが好ましい。さらに好ましくは10％以上であり、特に好ましくは20％以上である。

気体及び／又は微粒子となった金属化合物を吹き付ける場合に用いられる媒体としての気体は、使用する金属化合物と反応するものでなければ、特に限定はされない。具体例として、窒素ガスやヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガス、炭酸ガス、有機弗素ガス、あるいはヘプタン、ヘキサン等の有機物質等が挙げられる。これらのうちで、安全性、経済性の上から不活性ガスが好ましい。特に窒素ガスが経済性の面より最も好ましい。

## 【0037】

気体及び／又は微粒子となった金属化合物を気体で吹き付けて金属酸化物を基板上で形成する場合には、金属化合物の吹き出し口と金属酸化物表面の距離は、どれだけの大きさの金属酸化物を形成するかによって異なるが、この距離は、吹き出し口と金属酸化物表面の距離／開口部の長軸の長さの比で規定することが好

ましい。この値は好ましくは0.01~1、さらに好ましくは0.05~0.7、特に好ましくは0.1~0.5である。この比は吹き出し口の形状によっても異なるが、1以上では、金属化合物が有効に金属酸化物に変換されず効率が悪く、好ましくない。

#### 【0038】

金属酸化物が形成される際の基板自身の温度は、基板近傍及び表面で固体金属酸化物が形成される温度であれば特に限定されないが、この温度は形成された金属酸化物の形状に影響を与える。好ましくは0~800℃、さらに好ましくは20~800℃、特に好ましくは100~700℃である。

基板が金属酸化物である場合、金属酸化物は基板上にエピタキシャル成長をしていることがより好ましい。金属酸化物が基板上でエピタキシャル成長しているかどうかは、通常のX線回折法により確認することができる。特に、 $\phi$ スキャン法により基板、及び金属酸化物の面内方位関係を観察することにより確認する方法が好ましく用いられる。

#### 【0039】

金属酸化物上の突起物が金属酸化物結晶である場合、結晶軸が同一方向にある（結晶軸方位が揃っている）ことが好ましい。例えば、X線ロックング曲線法において測定される結晶軸方位のゆらぎが10度以内であることが好ましい。さらに好ましくは5度以内である。

系内に酸素、水、アンモニア等が存在すると、放出する前に装置内で金属酸化物の形成が起こり、詰まり等が発生し、望みの形態を持った金属酸化物を得ることができず好ましくない。但し、金属化合物が酸素、水、アンモニア等との反応速度が極めて遅い場合は、予め系内に酸素、水、アンモニア等を共存させる場合もある。

#### 【0040】

気体及び／又は微粒子となった金属化合物と基板が存在する雰囲気は、減圧下であってもよいし、常圧下あるいは加圧下であってもよい。しかしながら、高度な減圧下、例えば超真空下で実施すると、金属酸化物の成長速度が遅く、生産性に劣り好ましくない。加圧下で実施する場合、金属酸化物の成長速度には問題な

いが、加圧するための設備が必要となる。通常 0.001~20 気圧で実施することが好ましく、さらに好ましくは 0.1~10 気圧である。最も好ましくは常圧である。

金属酸化物を形成するのに必要な反応時間は、特に限定されない。反応条件や原料の種類によっても異なり、例えば原料に亜鉛アセチルアセトネートを用いた場合は通常室温、常圧雰囲気下では 10 分以上が好ましい。さらに好ましくは 30 分以上、特に好ましくは 1 時間以上である。また、原料としてテトライソプロポキシチタネートを用いた場合は通常室温、常圧雰囲気下では 3 分以下が好ましい。さらに好ましくは 90 秒以下である。

#### 【0041】

金属酸化物を形成する際には、金属化合物を混合して気体及び／又は微粒子にすることもできるし、気体及び／又は微粒子にした金属化合物を混合させてもよい。また、この両方の方法を併用することもできる。

本発明中で好ましく用いられる反応装置の一例の略図を図 1 に示す。

$N_2$  は液体窒素トラップにより脱水される。金属化合物加熱槽で金属化合物はヒーターにより加熱され気体及び／又は微粒子になり、 $N_2$  によりノズル、スリットを經由して基板上に吹き付けられる。加熱槽以降のラインはリボンヒーターで加熱されている。基板には (0001) 面がスリットに向いた  $Al_2O_3$  単結晶板を用いている。ヒーターにより加熱された基板上で金属化合物は本発明中記載の金属酸化物を形成する。

#### 【0042】

本発明における金属酸化物は、通常突起物の間に空隙がある。使用状況によっては使用時に変形が起こる可能性がある。すなわち物理的応力により、多くの棒状体がなぎ倒されたような状況になる可能性がある。これを防ぐために、例えば熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー、シアノアクリレートのような瞬間接着剤等の有機物質、ガラス、セラミック等の無機物質、金属等で突起物の間を固定することもできる。

#### 【0043】

突起物を固定する為に用いられる熱可塑性樹脂は、低、中、高密度ポリエチレ

ン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体（以下「SAN樹脂」と略記する）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（以下「ABS樹脂」と略記する）、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタアクリレート、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイト、スチレン-ブタジエン共重合体及びその水素添加組成物など、及びこれら2種類以上の組み合わせのポリマーブレンド及び共重合体、例えば、ポリカーボネートとアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンなどを挙げることができる。

#### 【0044】

突起物を固定する為に用いられる熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂、DFK樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリ（*p*-ヒドロキシ安息香酸）、ポリウレタン、マレイン酸樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂などを挙げることができる。

突起物を固定する為に用いられるエラストマーとして天然ゴムやブタジエンゴム、シリコンゴム、ポリイソプレンゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、イソブチレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、アクリルゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、塩酸ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、多硫化ゴム等の合成のゴム、等が挙げられる。その他ポリテトラフルオロエチレン、石油樹脂、アルキド樹脂等も用いることができる。

#### 【0045】

さらに、突起物の間を固定された本発明における金属酸化物は、突起物のみを取り出された状態でも使用することができる。

本発明における金属酸化物は、例えばそれをコンデンサー等の用途に使用する場合は、導電性物質を被覆して使用することができる。

本発明における導電性物質とは、固有抵抗率が  $10\ \Omega/\text{m}$  以下であるものを言う。好ましくは  $1\ \Omega/\text{m}$  以下である。具体的には、金属及び／又は金属ペースト、ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ )、導電性樹脂、炭素薄膜、ダイヤモンド薄膜等である。金属の種類は特に限定されないが、具体例としては、銅、ニッケル、クロム、鉄、金、銀、パラジウム、アルミニウム、亜鉛、錫、シリコン、チタン及びこれらの合金が挙げられる。

【0046】

本発明中の金属酸化物は、絶縁体、導電体、固体電解質、蛍光表示管、EL素子、セラミックコンデンサー、アクチュエーター、レーザー発振素子、冷陰極素子、強誘電体メモリー、圧電体、サーミスター、バリスタ、超伝導体等の電子材料、電磁波シールド材、光誘電体、光スイッチ、光センサー、太陽電池、光波長変換素子、光吸収フィルター等の光素子、温度センサー、ガスセンサー等のセンサー材料、表面修飾剤、表面保護剤、反射防止剤、抗菌、防汚効果等を目的とする表面改質剤、気相や液相やその両方の相における触媒やその担体等に使用することができる。

【0047】

【発明の実施の形態】

以下、実施例などによって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例などに何ら限定されるものではない。

【実施例 1】

図 1 に略図を示した装置を用いた。金属化合物加熱槽に  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  を仕込んだ。金属化合物加熱槽を加熱して内温を  $115^\circ\text{C}$  にした。吹き出しスリットの真下に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶を  $550^\circ\text{C}$  に加熱し、(0001) 面がスリットに向くようにセットした。金属化合物加熱槽に  $1.2\ \text{dm}^3/\text{分}$  の流量で乾燥窒素ガスを導入し、 $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶上に吹き付けた。吹き付け開始から 300 分後、得られた金属酸化物を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶ごと取り外した。

得られた金属酸化物は、スパッタリングにより導電性物質として金を金属酸化物全体に蒸着した後、走査型電子顕微鏡（以下「SEM」と記述する）による観

察を行った。

この際、構造体の立体的な形状を明らかにするために、得られた構造体を斜め上の角度からSEM観察を行った。得られたSEM画像を図2に示す。

【0048】

【実施例2】

実施例1の $Al_2O_3$ 単結晶を600℃に加熱し、乾燥窒素ガスの流量を2 dm<sup>3</sup>/分にした以外は実施例3と同じ条件で金属酸化物を得た。

得られた金属酸化物は、スパッタリングにより導電性物質として金を金属酸化物全体に蒸着した後、SEMによる観察を行った。得られたSEM画像を図3に示す。

【0049】

【実施例3】

実施例1と同じ装置を用いた。金属化合物加熱槽に $Ti(O-i s o C_3 H_7)_4$ を仕込んだ。金属化合物加熱槽を加熱して内温を130℃にした。吹き出しスリットの真下にMgO単結晶を450℃に加熱し、(100)面がスリットに向くようにセットした。金属化合物加熱槽に1.5 dm<sup>3</sup>/分の流量で乾燥窒素ガスを導入し、 $Ti(O-i s o C_3 H_7)_4$ をMgO単結晶上に吹き付けた。吹き付け開始から30秒後、得られた金属酸化物をMgO単結晶ごと取り外した。

得られた金属酸化物は、スパッタリングにより導電性物質として金を金属酸化物全体に蒸着した後、SEMによる観察を行った。得られたSEM画像を図4に示す。

【0050】

【実施例4】

実施例3のMgO単結晶を550℃に加熱した以外は実施例3と同じ条件で金属酸化物を得た。

得られた金属酸化物は、スパッタリングにより導電性物質として金を金属酸化物全体に蒸着した後、SEMによる観察を行った。実施例2で得られた構造体の立体的な形状を明らかにするために、得られた構造体を斜め上の角度からSEM

観察を行った。得られたSEM画像を図5に示す。

【0051】

【実施例5】

実施例1と同じ装置を用いた。金属化合物加熱槽に $Zn(C_5H_7O_2)_2$ を仕込んだ。金属化合物加熱槽を加熱して内温を $115^{\circ}C$ にした。吹き出しスリットの真下にシリコンを $550^{\circ}C$ に加熱し、(111)面がスリットに向くようにセットした。

金属化合物加熱槽に $1.2 dm^3$ /分の流量で乾燥窒素ガスを導入し、 $Zn(C_5H_7O_2)_2$ をシリコン上に吹き付けた。吹き付け開始から300分後、得られた金属酸化物をシリコンごと取り外した。

得られた金属酸化物は、スパッタリングにより導電性物質として金を金属酸化物全体に蒸着した後、SEMによる観察を行った。

この際、構造体の立体的な形状を明らかにするために、得られた構造体を斜め上の角度からSEM観察を行った。得られたSEM画像を図6に示す。

【0052】

【発明の効果】

本発明に記載の構造体は、狭い面積に数多くの突起物を有し、小さな容積で表面積を大きくすることができた。本発明中の金属酸化物は、絶縁体、導電体、固体電解質、蛍光表示管、EL素子、セラミックコンデンサー、アクチュエーター、レーザー発振素子、冷陰極素子、強誘電体メモリー、圧電体、サーミスター、バリスタ、超伝導体等の電子材料、電磁波シールド材、光誘電体、光スイッチ、光センサー、太陽電池、光波長変換素子、光吸収フィルター等の光素子、温度センサー、ガスセンサー等のセンサー材料、表面修飾剤、表面保護剤、反射防止剤、抗菌、防汚効果等を目的とする表面改質剤、気相や液相やその両方の相における触媒やその担体等に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明で好ましく用いられる金属酸化物の反応装置の一例の略図である。

【図2】

実施例 1 で得られた構造体を斜め上から観察した SEM 写真である。但し、この構造体は、SEM 観察のために全体が導電性物質で覆われている。

【図 3】

実施例 2 で得られた構造体の SEM 写真である。但し、この構造体は、SEM 観察のために全体が導電性物質で覆われている。

【図 4】

実施例 3 で得られた構造体の SEM 写真である。但し、この構造体は、SEM 観察のために全体が導電性物質で覆われている。

【図 5】

実施例 4 で得られた構造体を斜め上から観察した SEM 写真である。但し、この構造体は、SEM 観察のために全体が導電性物質で覆われている。

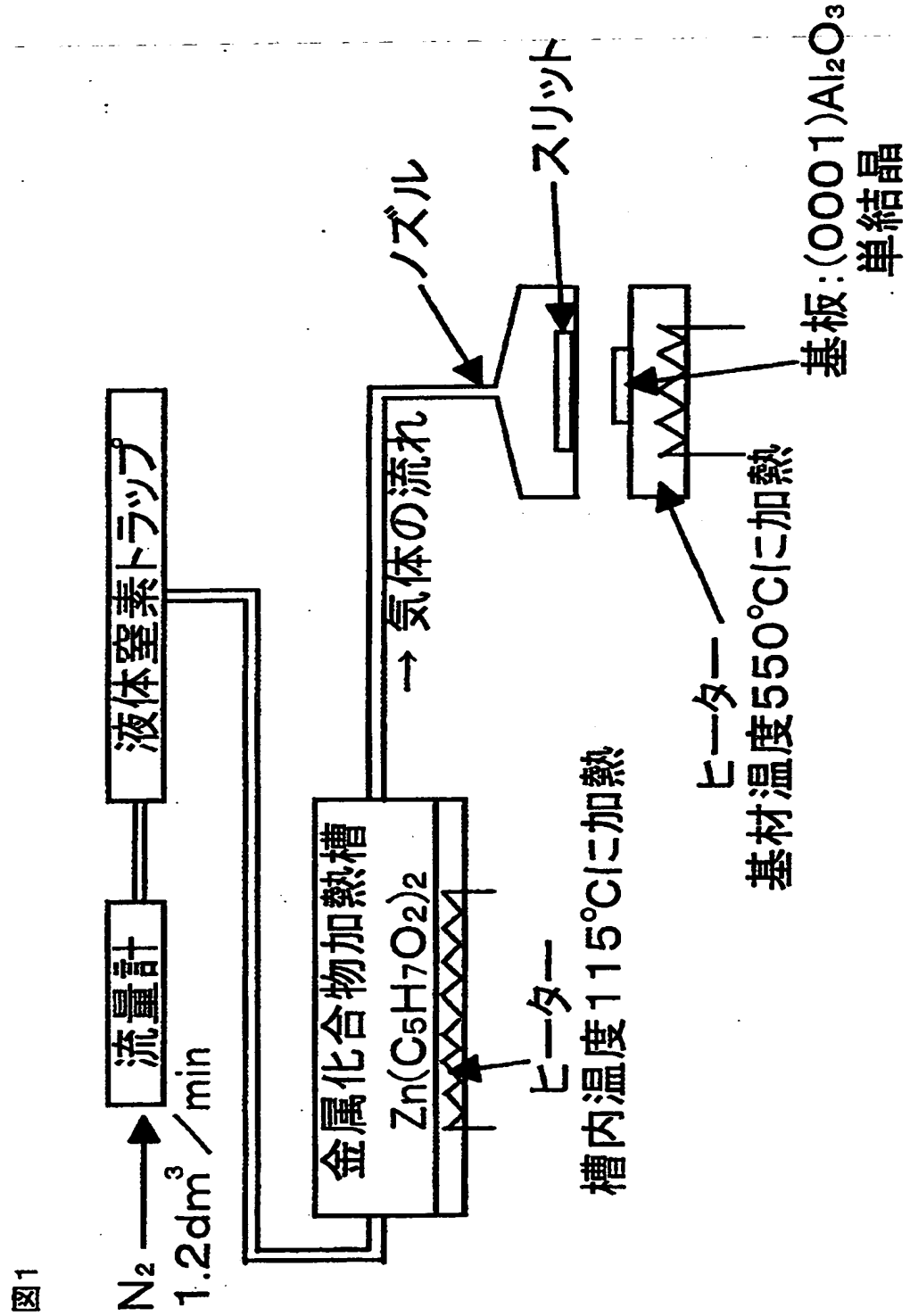
【図 6】

実施例 5 で得られた構造体を斜め上から観察した SEM 写真である。但し、この構造体は、SEM 観察のために全体が導電性物質で覆われている。

【書類名】

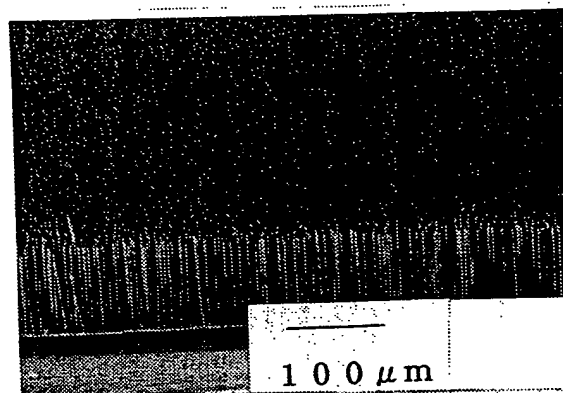
【図 1】

図面



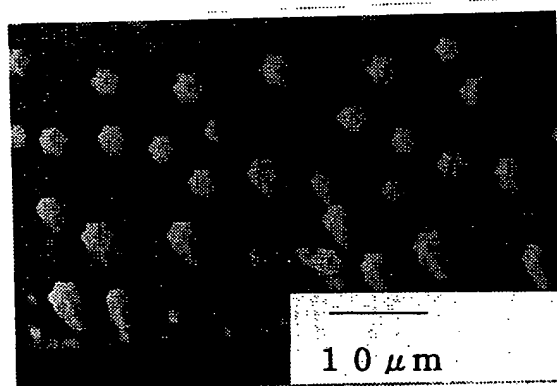
【図2】

図面代用写真



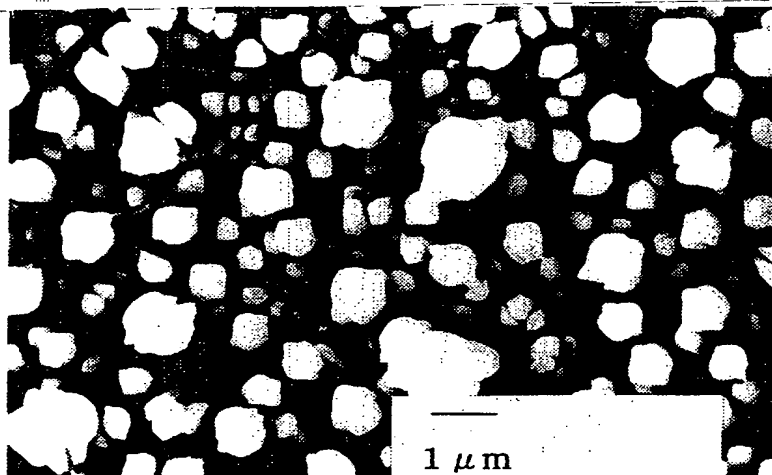
【図3】

図面代用写真



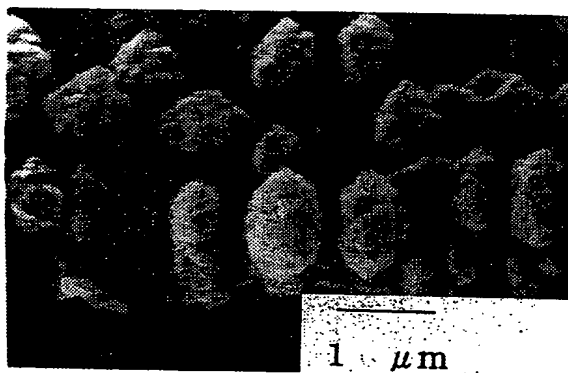
【図4】

図面代用写真



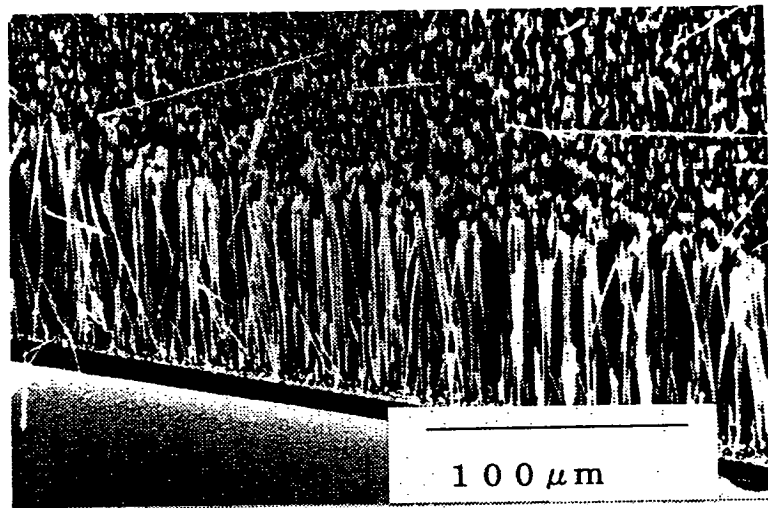
【図5】

図面代用写真



【図6】

図面代用写真



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 断面の円換算径が  $0.01 \sim 10000 \mu\text{m}$  であり、かつ断面の円換算径に対する長さの比が 1 以上である金属酸化物の突起物を有する金属酸化物構造体であり、好ましくは、突起物が、基材上の  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  の面積当たり  $0.01 \sim 10000$  個の密度で存在する金属酸化物構造体、である。

【効果】 本発明による構造体は、小さな容積で表面積を大きくすることができ、特に、絶縁体、導電体、固体電解質、蛍光表示管、EL 素子、セラミックコンデンサー、アクチュエーター、レーザー発振素子、冷陰極素子、強誘電体メモリー、圧電体、サーミスター、バリスタ、超伝導体等の電子材料、電磁波シールド材、光誘電体、光スイッチ、光センサー、太陽電池、光波長変換素子、光吸収フィルター等の光素子、温度センサー、ガスセンサー等のセンサー材料、表面修飾剤、表面保護剤、反射防止剤、抗菌、防汚効果等を目的とする表面改質剤、気相や液相やその両方の相における触媒やその担体等に使用することができる。

【選択図】 なし

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000000033  
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 598103369  
【住所又は居所】 新潟県長岡市深沢町1769-1  
【氏名又は名称】 斉藤 秀俊

【代理人】

申請人  
【識別番号】 100068238  
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビ  
ル 清栄特許事務所

【氏名又は名称】 清水 猛

【代理人】

申請人  
【識別番号】 100095902  
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビ  
ル 清栄特許事務所

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【代理人】

申請人  
【識別番号】 100103436  
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビ  
ル 清栄特許事務所

【氏名又は名称】 武井 英夫

【代理人】

申請人  
【識別番号】 100108693  
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビ  
ル

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

出 願 人 履 歴 情 報

---

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[598103369]

1. 変更年月日

1998年 7月17日

[変更理由]

新規登録

住 所

新潟県長岡市深沢町1769-1

氏 名

斉藤 秀俊